

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—119299

⑤ Int. Cl.³
G 21 F 9/06
9/30

識別記号

庁内整理番号
6656—2G
6656—2G

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月10日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 放射性廃液を処理する方法

半田市雁宿町 3—203—1

⑮ 特 願 昭57—228090

⑯ 発 明 者 渋谷守

半田市雁宿町 1—50—5

⑰ 出 願 昭57(1982)12月27日

⑰ 出 願 人 日揮株式会社

⑱ 発 明 者 車田則充

東京都千代田区大手町 2 丁目 2
番 1 号

半田市雁宿町 2—12

⑲ 発 明 者 柴田節夫

⑳ 代 理 人 弁理士 須賀総夫

明 細 書

1. 発明の名称

放射性廃液を処理する方法

化カルシウム、酸化カルシウムおよび硝酸カルシウムのいずれか 1 種、2 種または 3 種を使用する特許請求の範囲第 1 項の方法。

2. 特許請求の範囲

(1) ホウ素を含有する放射性廃液を減容固化処理する方法において、廃液にアルカリを加えてその pH を中性ないしアルカリ性に調整し、可溶性のカルシウム化合物を廃液中のホウ素に対するカルシウムのモル比 Ca/B が少なくとも 0.2 となるように添加し、40～70℃の温度で攪拌してホウ素を含有する不溶性のカルシウム塩を生成させ、ついでその液を生成温度以下の温度に保って生成物を熟成させたのち固液分離して濃縮固形分と分離液とに分け、分離液を蒸発濃縮し、濃縮液を濃縮固形分とともにセメントを混和し固化処理することを特徴とする方法。

(2) 可溶性のカルシウム化合物として、水酸

(3) 蒸発濃縮を、濃縮固形分と分離液濃縮ペーストとを合体したスラリー中の固形分濃度が 30～80 重量%となるように行なう特許請求の範囲第 1 項の方法。

(4) ホウ素を含有する放射性廃液を減容固化処理する方法において、廃液の一部にアルカリを加えてその pH を中性ないしアルカリ性に調整し、可溶性のカルシウム化合物を廃液中のホウ素に対するカルシウムのモル比 Ca/B が少なくとも 0.2 となるように添加し、40～70℃の温度で攪拌してホウ素を含有する不溶性のカルシウム塩を生成させ、その液を生成温度以下の温度に保って生成物を熟成させたのち固液分離して濃縮固形分と分離液とに分け、分離液と残りの廃液とを蒸発濃縮し、濃縮液を濃縮固形分とともにセメントを混和し固化処理することを特徴とする方法。

(5) 可溶性のカルシウム化合物として、水酸化カルシウムおよび酸化カルシウムのいずれか1種または2種を使用する特許請求の範囲第4項の方法。

(6) アルカリとしてカセイソーダを用い、分離液とともに蒸発濃縮する廃液の添加量を、混合液中のナトリウムとホウ素のモル比 Na/B の比が3以下となるようにえらぶ特許請求の範囲第4項の方法。

(7) 蒸発濃縮を、濃縮固形分と分離液濃縮ペーストとを合体したスラリー中の固形分濃度が30～80重量%となるように行なう特許請求の範囲第4項の方法。

縮し、セメント固化を行なうことが提案された(特開昭54-145900号)。液中にホウ酸が含有されている場合、石灰またはバリタでこれを不溶化することが開示されている。しかし、このような方法だけでは、たとえば石灰の添加により生成する不溶性のホウ酸塩は微細な繊維状物として析出し、液は揺動性の強いものとなり、攪拌下によりやくペースト状を保ち、攪拌を停止するとゲル状に変化してしまい、すこぶる取扱い難いことが経験される。

本発明者らは、上記のホウ酸とカルシウムとの不溶性の塩を含む液をもつと取扱いやすいものとし、高度の蒸発濃縮を容易にすることによって、ホウ素を含有する放射性廃液の高減容セメント固化を可能にする方法を発明し、すでに提案した(特開昭57-120791号)。

さきに開示した処理方法の基本的態様は、ホウ素を含有する放射性廃液を減容固化処理する方法において、pHを中性ないしアルカリ性に調整した廃液に対して、可溶性のカルシウム化合物を廃

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ホウ素を含有する放射性廃液を減容固化し処理する方法の改良に関する。

原子力設備、とくにPWR型軽水炉発電プラントから排出されるホウ素を含有する放射性廃液をセメント固化法により固化処理しようとする場合、近年はできるだけ高度の減容を行なうことが要請されるので、廃液を蒸発濃縮して、なるべく多くの固形分をセメントペーストに混入しなければならない。

ところが、この減容固化には、つぎの二つの問題がある。すなわち、ホウ素は主としてホウ酸またはその塩の形で廃液中に溶解していて、

○ 蒸発濃縮の過程でその晶析が起り、濃縮操作トラブルの原因となる。

○ セメントに対するホウ酸イオンの量が増大すると、セメントの水和反応が阻害されて、良好な固化体が得られない。

一方、放射性廃液の固化処理において、溶存物質を不溶化させ、安定懸濁液をつくってそれを濃

液中のホウ素に対するカルシウムのモル比 Ca/B が少なくとも0.2となるように添加し、40～70℃の温度で攪拌してホウ素を含有する不溶性のカルシウム塩を生成させ、ついでその液を生成温度以下の温度に保って生成物を熟成させたのち蒸発濃縮して固形分濃度の高い濃縮液とし、この濃縮液にセメントを混和し固化処理することを特徴とする。

この処理方法の実施において、濃縮の進行につれて液がペースト状となるので、蒸発濃縮器の伝熱係数が次第に小さくなり、能率が低下するという新たな問題が生じた。伝熱を促進するには、伝熱面の濃縮液ペーストをかき取って更新する機構をそなえた蒸発濃縮器を用いればよい。しかし、そのような装置は構造が複雑であって高価であるだけでなく、保守の観点からも不利である。

本発明はこの問題の打解策として提案するものであって、上記処理方法における蒸発濃縮に先立って熟成後の液の固液分離を行ない、分離液だけを蒸発濃縮することにより、蒸発濃縮器内の固形

分の存在量を著しく少なくした改良方法である。

本発明の放射性廃液を処理する方法の基本的態様は、第1図に示すように、まず廃液にアルカリを加えてそのpHを中性ないしアルカリ性に調整し、可溶性のカルシウム化合物を廃液中のホウ素に対するカルシウムのモル比Ca/Bが少なくとも0.2となるように添加し、40～70℃の温度で攪拌してホウ素を含有する不溶性のカルシウム塩を生成させ、ついでその液を生成温度以下の温度に保って生成物を熟成させたのち固液分離して濃縮固形分と分離液とに分け、分離液を蒸発濃縮し、濃縮液を濃縮固形分とともにセメントを混和し固化処理することを特徴とする。

廃液のpH調整から熟成に至る前半の工程は、さきに開示した方法と同様に実施すればよいが、以下に要点を説明する。

不溶性のホウ酸カルシウム塩は、 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ および $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ など多種知

きである。これを下回るカルシウム量では、ホウ酸の不溶化が十分に行なわれない。また、Ca/Bの比が高いほど、不溶性塩の生成速度は高まる。上限はとくにないが、効果はCa/B=0.6～0.7あたりで飽和し、多量の添加は意味がないし、処理すべき廃液中の固形分含有量を増加させることは好ましくないから、Ca/B=0.5ないし0.7までに止めるのが得策である。

不溶性塩の生成反応は、おおよそ70℃までは温度が高い方が速やかに進み、40℃またはそれ以上が実用的である。70℃以上の温度では、かえって反応が次第に遅くなる。一方、反応の結果生じるペースト状物は、温度が高いと硬くなって、操作上不利になる。通常の装置で許容できる限度は70℃程度であり、好ましいのは60℃以下である。この工程は、攪拌下でおこなう必要がある。

熟成は、上記のようにして得たペースト状物を、冷却して数時間保持することにより実施する。温度は、上記不溶性塩の析出のための反応温度よ

られており、反応系中のCa/Bの比に応じて、これらの生成割合は異なる。系のpHが酸性領域にあると、これらの塩の生成速度はきわめて遅く実用的でないから、その場合はカルシウム化合物の添加に先立って、液のpHを7以上の中性ないしアルカリ性にすべきである。この目的には、遊塩のカセイソーダなどを加えればよい。

pH調整後の廃液に加えるカルシウム化合物は、ホウ酸イオンと反応して不溶性の塩をつくるに足る溶解度をもつものなら何でもよく、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硝酸カルシウム、ポルトランドセメントクリンカーなどがその代表的なものであるが、添加による廃液中の固形分の増加をできるだけ少なくしたいから、水酸化物や酸化物の使用が好ましい。これらカルシウム化合物は1種だけでなく、2種以上併用できることはいうまでもない。

カルシウム化合物の添加量は、廃液中に含有されているホウ素成分に対して、Ca/Bのモル比にして、少なくとも0.2となるようにえらば

り低くしなければならない。この工程においては、ゆるやかな攪拌を行なうことが好ましいが、不可欠ではない。

熟成により、ペースト状物はスラリー状に変化し、不溶性塩は上述のように沈降性となって、水を分離しやすくなる。

上記の熟成工程をへて得たスラリーは、ペースト状物とちがって易送性であり、固液分離が容易である。固液分離は、種々の濾過機、遠心分離機など、任意の装置を用いて実施できる。固形分の水分含量を低くする必要はなく、また分離水中に多少の固形分が入っていても差支えないから、デカンターのような装置で濃厚スラリーと上澄み液とに分ける程度でよい。

ほぼ全部の固形分を除いた分離液は、蒸発濃縮により減容する。蒸発濃縮は任意の装置を用いて実施でき、連続式、回分式のいずれによってもよいが、分離液の供給は連続的、濃縮液の排出は回分式の、半回分式で外部加熱による強制循環蒸発濃縮方式が好都合である。濃縮度のコントロ

ールは、蒸発水を凝縮して切られる凝縮水量を検知して行なうとよい。

凝縮の度合は、所望する減容度と、凝縮ペーストの取扱いやすさ、後続のセメント固化工程における混練性や硬化体の物性などとの調和にもとづいて決定することになる。処理すべき廃液の体積に対する固化体の体積を1/2以下とし、混練性は確保して良好な固化体を得るためには、凝縮固形分と蒸発凝縮した分離液凝縮ペーストとを合体したスラリー中の固形分濃度を、30～80重量%の範囲内とするのが適当である。

セメント固化の工程、すなわち上記のスラリーとセメント（および必要ならば補充の水）との混練および貯蔵容器への充填は、既知の技術に従って実施することができる。セメントは、ポルトランドセメント、混合ポルトランドセメント、アルミナセメントなど、無機質水硬性セメントのいずれも使用できる。

本発明のいまひとつの態様は、上記した基本的態様における分離液の蒸発凝縮に廃液の一部を加

えるものである。

すなわち、本発明の放射性廃液を処理する方法の好ましい態様は、第2図に示すように、ホウ素を含有する放射性廃液を減容固化して処理する方法において、廃液の一部にアルカリを加えてそのpHを中性ないしアルカリ性に調整した廃液に対して、可溶性のカルシウム化合物を廃液中のホウ素に対するカルシウムのモル比Ca/Bが少なくとも0.2となるように添加し、40～70℃の温度で攪拌してホウ素を含有する不溶性のカルシウム塩を生成させ、その液を生成温度以下の温度に保って生成物を熟成させたのち、熟成した生成物を含む液の一部を前記の廃液に添加して循環使用するとともに、残りの液を蒸発凝縮して固形分濃度の高い濃縮液とし、固液分離して濃縮固形分と分離液とに分け、分離液に残りの廃液を混合して蒸発凝縮し、濃縮液を凝縮固形分とともにセメントに混和し固化処理することを特徴とする。

この態様は、とくに高度の減容を意図して本発明を実施する場合に有用である。以下、その理

由を説明する。上記の固液分離により得られる分離液は、廃液のpH調整剤としてカセイソーダを使用した場合、pHが12以上の強アルカリ性で、液中のNa/B（モル比、以下同じ）は1より大である。この分離液を濃縮率10倍以上に濃縮して濃縮固形分とともにセメントに混和すると、濃縮液中の可溶性塩が析出してくる。析出する塩は、Na/B=1のメタホウ酸塩であるから、液中のNa/Bはさらに大きくなる。このような条件ではセメントの初期水和が促進され、凝結時間が短くなる。これは、固化処理工程におけるセメントペーストのハンドリングタイムの短縮を招くので、容器への充填に不利であり、好ましくない。

一方、廃液中のNa/Bの比は、通常0.2～0.3であるから、これを分離液に加えることにより、Na/Bを低下させることができ、その結果として、上記セメントペーストの凝結時間の短縮が避けられる。分離液への廃液の添加量は、蒸発凝縮にかかる液中のNa/Bが3以下となる

ようにえらぶとよい。過大な添加は、もちろん本発明で意図した不溶性ホウ酸カルシウム析出の効果を減殺させる。

本発明の方法に従えば、ホウ素含有成分をカルシウム化合物で不溶化して形成したペーストが取扱い容易なスラリーとなること、ホウ素成分のほとんどが不溶化され、セメントの凝結、硬化に悪影響を与えることがなく、良好な固化体が得られることは、さきに開示した発明と同様である。これに加えて、スラリーの固液分離により、蒸発凝縮工程における問題が解決され、特別の装置を必要とせず、常用のもので能率のよい蒸発凝縮が行なえる。

さらに、分離液に廃液の一部を加えて蒸発凝縮する好ましい態様に従えば、固化処理工程も有利に実施できる。

実施例1

ホウ酸（ H_3BO_3 ）の水溶液にカセイソーダを加え、pH濃度2.1%（重量、以下同じ）、Na濃度1.2%のホウ素含有模擬廃液を用意し

た。(以下、これを「廃液」とよぶ。)廃液のpHは20℃で7.5であった。

この廃液に、水酸化カルシウムの粉末を、 $Ca/B=0.33$ (モル比)となるように加え、攪拌しながら60℃に保持した。

ついで液を40℃以下に冷却し、この温度に保持して熟成し、スラリー状の液を得た。この液中のB濃度は0.3%、固形分濃度は15%(70℃乾燥時)で、易送性の高い取扱いやすいスラリーであった。

このスラリーを、遠心分離機を用いて固液分離し、固形分濃度70%の濃縮固形分と分離液とを得た。

分離液を、常圧下100℃に加熱して水分を蒸発させ、固形分濃度60%まで濃縮した。使用した蒸発濃縮装置は、常用の半回分式強制循環型のものであって、これに分離液を一定量ずつ連続供給した。

この濃縮ペーストに前記の濃縮固形分を合体し、その100部(重量)にポルトランドセメント

50部を加え、10分間混練した。モルタルを貯蔵容器に注入し、静置したところ、1日で硬化した。硬化体の比重を比重法により測定して、1.8の値を得た。

モルタルの一部から試験片をつくり強度試験を行なって、28日後の圧縮強度 $230\text{Kg}/\text{cm}^2$ を得た。

実施例2

実施例1で用いたものと同じ組成の模擬廃液の容積で90%をとり、 $Ca/B=0.7$ (モル比)となるように石灰スラリーを添加した。

石灰スラリーを加えた廃液を60℃の温度に保ちながら、攪拌を続けた。液がペースト状に変化したのち、30℃に冷却して、その温度で熟成し、スラリー状の液を得た。

このスラリーを実施例1と同様にして固液分離し、固形分濃度70%の濃縮固形分と分離液とを得た。

分離液は、pHが約12で、液中の Na/B はおおよそ3.6であった。これに前記の廃液の

残り、すなわち容積で10%の廃液を添加したところ、 Na/B は約1.6に低下した。混合液を実施例1と同じ装置で蒸発して、やはり固形分濃度60%まで濃縮した。

この濃縮ペーストと前記の濃縮固形分とを円筒状の容器にとり、その100部に対してC種高炉セメント70部を加えてから攪拌機を挿入し、5分間攪拌して混練した。ついでテーブル振動機にのせ、3分間振動を加えた。

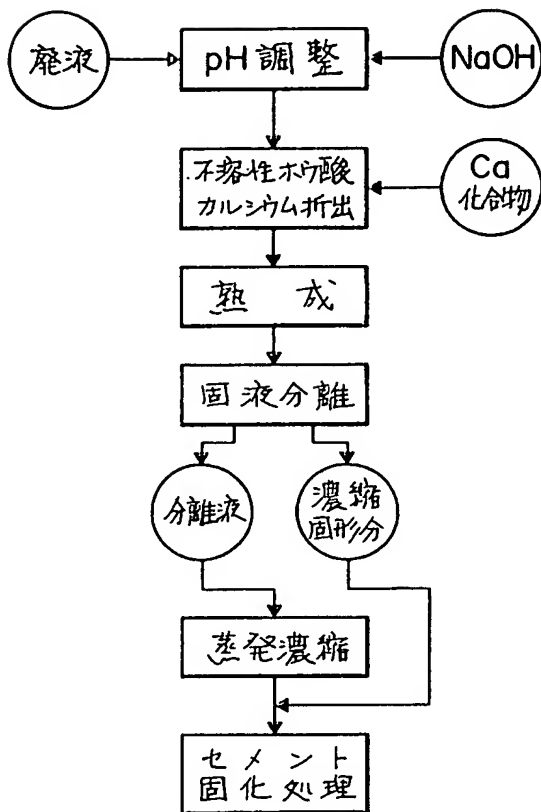
空湿に放置して硬化させ、1日後にブロック状硬化体を得た。硬化体の比重は、1.7であった。この場合も試験片をつくり、28日後の圧縮強度を測定して $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ の値を得た。

4. 図面の簡単な説明

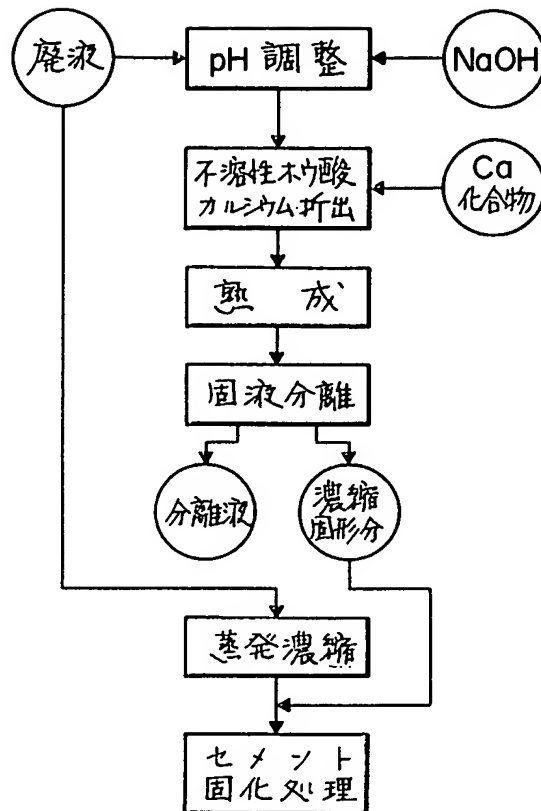
第1図は、本発明の放射性廃液を処理する方法の基本的態様を示すブロックダイアグラムであり、

第2図は、本発明の方法の別の態様を示す、第1図と同様なブロックダイアグラムである。

* 1 図



* 2 図



手続補正書 (自発)

昭和58年2月15日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第228090号

2. 発明の名称

放射性廃液を処理する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町2-2-1

名称 (441) 日揮株式会社

4. 代理人 〒104

住所 東京都中央区築地二丁目15番14号

安田不動産築地ビル ☎ (541) 3792

氏名 (7016) 弁理士 須 賀 総 夫



5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

第2図を別紙のものと差し換える。

※ 2 図

